

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : 10/670,744 Confirmation No. : 2746
Applicant : SATORU KOBAYASHI, et al.
Filed : September 26, 2003
TC/A.U. : 1621
Examiner : Not assigned
Docket No. : 038788.52799US
Customer No. : 23911
Title : FLUORINE-CONTAINING ALLYL ETHER
COMPOUNDS, THEIR COPOLYMERS, AND RESIST
COMPOSITIONS AND ANTI-REFLECTION FILE
MATERIAL USING SUCH COPOLYMERS

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Mail Stop Missing Parts
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

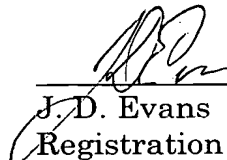
Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application Nos. 2002-282543 and 2002-282553, both filed in Japan on September 27, 2002, is hereby requested and the right of priority under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith are certified copies of the original foreign applications.

Respectfully submitted,

February 12, 2004



J.D. Evans
Registration No. 26,269

CROWELL & MORING, LLP
Intellectual Property Group
P.O. Box 14300
Washington, DC 20044-4300
Telephone No.: (202) 624-2500
Facsimile No.: (202) 628-8844

JDE/ajf

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-282543

[ST.10/C]:

[JP2002-282543]

出 願 人

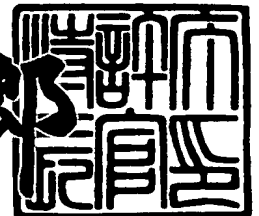
Applicant(s):

セントラル硝子株式会社

2003年 3月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3015809

【書類名】 特許願

【整理番号】 02K1227

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G07C 43/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2805 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

【氏名】 小林 悟

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2805 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

【氏名】 川村 勝則

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2805 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

【氏名】 小森谷 治彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セントラル硝子株式会社内

【氏名】 前田 一彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素アリルエーテル化合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（1）で表される含フッ素アリルエーテル化合物

【化1】

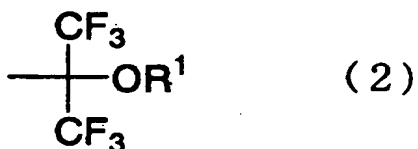


（式中、Rはフッ素原子を少なくとも1個含有し、脂環式構造を有する有機基を表す。）

【請求項2】 請求項1に記載のアリルエーテルにおけるRの脂環式構造が、シクロヘキサン構造またはビスシクロ[2.2.1]ヘプタン構造を含有する脂環式構造であることを特徴とする含フッ素アリルエーテル化合物。

【請求項3】 請求項1または2に記載のアリルエーテルにおけるRが、下記一般式（2）であらわされる、ヘキサフルオロイソプロパノールまたはそれ由来した単位を含有することを特徴とする含フッ素アリルエーテル化合物。

【化2】



（式中、R¹は、水素または炭素数1から6のアルキル基で、酸素等のヘテロ原子を含有してもよい。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子化合物の原料モノマーとして有用な含フッ素アリルエーテル化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体の微細化に対する要求がますます高まり、より短波長光源を使用した次世代リソグラフィ技術の開発が活発に行われている（例えば、非特許文献 1 参照）。そのような次世代リソグラフィの開発において重要な位置を占めるものの一つとして、レジスト材料の開発がある。現在、レジストの主流タイプは、光照射により発生する酸を触媒とし、その酸による樹脂の化学変化に伴って樹脂のアルカリに対する溶解性を増加させるポジ型レジスト材料である。ところがこのような光の短波長化に対し、現行のレジストに使用されているノボラック樹脂やアクリル系樹脂、スチレン系樹脂等では透明性が不十分であるといった問題がある。

【0 0 0 3】

【非特許文献 1】

Y. Kamon, et. al, J. Photopolym. Sci. Technol., 15, 535(2002).

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、光の散乱や吸収が少なく、高透明性が要求されるレジスト材料および光学材料用のベースポリマーの原料となり得るモノマーを提供することにある。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

従来よりレジスト材料に用いられているアクリル系樹脂やスチレン系樹脂は、カルボニル基や芳香族環といった構造を含有しており、それに由来して光吸収が大きくなってしまふ。これに対して本発明者らは、高い透明性を有する含フッ素共重合体の原料モノマーとして有用な新規な含フッ素アリルエーテルを見出した。

【0 0 0 6】

すなわち、本発明は下記一般式（1）で表されるアリルエーテル化合物を提供するものである。

【0 0 0 7】

【化 3】



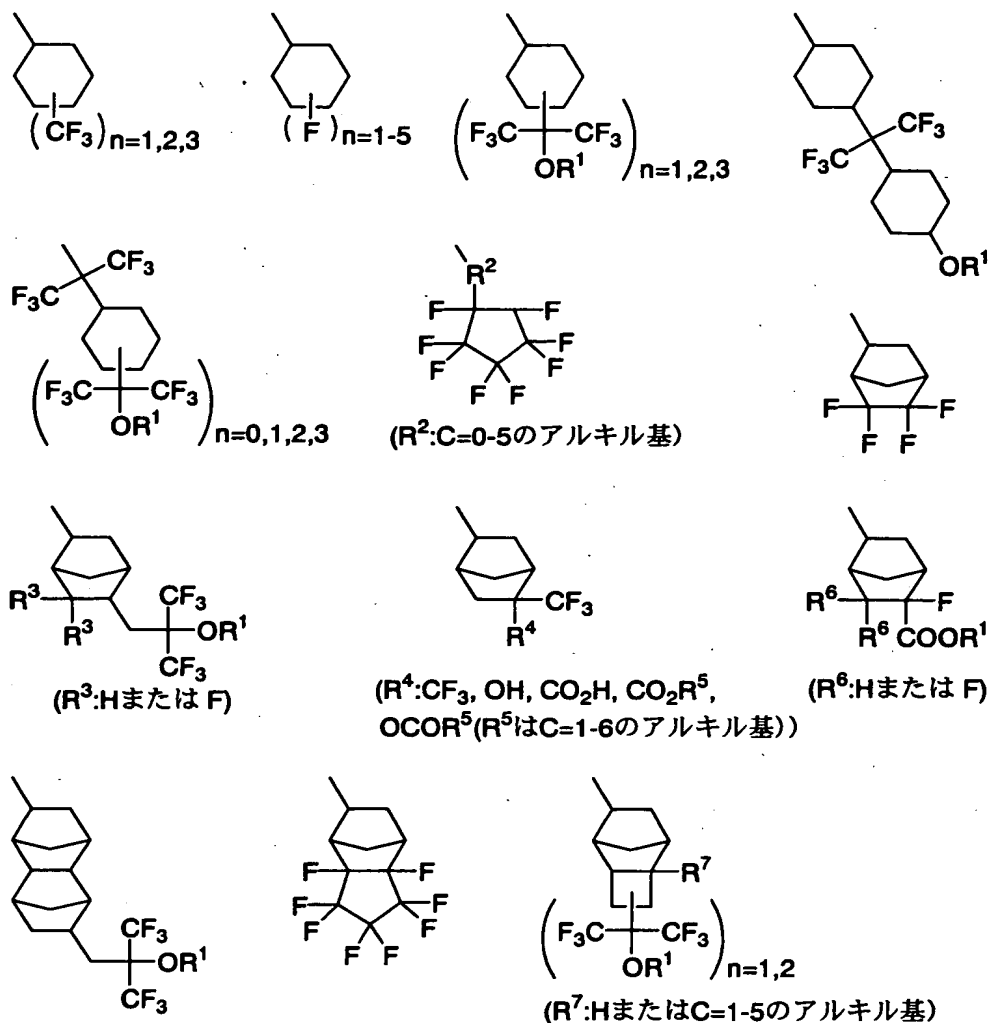
(式中、Rはフッ素原子を少なくとも1個含有し、脂環式構造を有する有機基を表す。)

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の含フッ素アリルエーテル化合物は、一般式(1)で表される。一般式(1)において、Rは有機基で、フッ素原子を少なくとも1個含有し、さらには脂環式構造を含有することを特徴とする。ここで、その脂環式構造とは、シクロヘキシルのような単環でも、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン等に由来する骨格のような多環でもよい。さらに、酸の作用で脱離するような反応性基等を含有していてもよい。それら有機基を具体的に例示するならば、下記構造式のものが挙げられる。

【0009】

【化 4】



(R^1 : H または $\text{C}=1-6$ のアルキル基で
酸素等のヘテロ原子を含んでもよい)

【0010】

この中でも、シクロヘキサンやビスシクロ[2.2.1]ヘプタンのような構造を脂環式構造内に含有するアリルエーテルは、ポリマーとなった場合に二重結合に由来する光吸収が少なく、またポリマーの耐熱性が優れることから、レジスト材料用のモノマーとして好ましいものである。またアリルエーテル中のヘキサフルオロイソプロパノール単位 ($-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$) またはヘキサフルオロイソプロパノールに由来した単位 ($-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OR}^1$ 、ここで R^1 は、水素または炭素数 1 から 6 のアルキル基で、酸素等のヘテロ原子を含有してもよい) は、

ポリマーの基材への密着性を向上させる作用をもたらす。

【0011】

本発明の含フッ素アリルエーテルの製造は、各種の既知の方法が採用できる。それらを例示するならば、含フッ素アルコール体にアルカリ金属を作用させ、ハロゲン化アリルと反応させることにより得るウイリアムソン反応が挙げられる。その際のアルカリ金属としては、各種のアルカリ金属の化合物が使用できるが、例えば水素化ナトリウム、水素化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等である。ハロゲン化アリルのハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が例示されるが、塩素、臭素またはヨウ素化アリルは、反応性が良く、効率良く目的のアリルエーテルが得られることから、好ましいものとして挙げられる。

【0012】

反応時には溶媒を用いることができる。それらは目的の反応を阻害しないものであれば特に限定はされないが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド等のアルカリ金属化合物との反応性に乏しいものが望ましい。合成時の温度は特に制限されないが、反応性および取り扱いの容易さから、 -30°C から 100°C の範囲が望ましい。より好ましくは -10°C から 80°C の範囲である。反応生成物の分離、精製は一般的な方法で行えばよく、それらを例示するならば、濃縮、抽出、蒸留、再結晶、ろ過、カラムクロマトグラフィーが挙げられる。またこれらを組み合わせて行ってもよい。

【0013】

本発明の新規な含フッ素アリルエーテルは、 α -トリフルオロメチルアクリル酸エステル類やアクリル酸エステル類等のレジスト樹脂に有用なモノマー群との共重合が可能であり、さらに、得られた含フッ素共重合体は各種の有機溶媒に溶解し、コーティング用途に適する。より詳しくは、光の散乱や吸収が少ない半導体製造用レジストのベースポリマー用の原料モノマーとして有用となる。また、プラスチック光ファイバーや光導波路用材料、あるいは反射防止膜材料などの光学材料のベースポリマー用のモノマーとしても有用となる。

【0014】

【発明の実施の形態】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

【0015】

【実施例】

【実施例1】 アリルエーテル1の合成

300 mLのガラス容器に、29.2 gの以下に示したアルコール1、14.5 gの臭化アリル、100 mLの乾燥ジメチルホルムアミドを入れ、水浴での冷却下に攪拌しながら、窒素にて容器内を置換した。その後、窒素気流下で6.0 gの60%水素化ナトリウムを徐々に容器に添加した。30分間の攪拌の後、30 ccの水を徐々に容器内に入れて反応を終了させた。反応混合液からジエチルエーテルにて有機物を抽出し、飽和食塩水による洗浄、無水硫酸マグネシウムによる乾燥の後に溶媒を留去し、さらに減圧蒸留を行って以下に示した目的のアリルエーテル1を30.2 g得た。なおアリルエーテル1は2種類の立体異性体の混合物である。得られた化合物の同定を、核磁気共鳴法および質量分析法にて行った。

物性データ

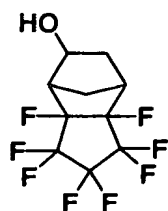
^1H NMR(CDCl_3 , TMS基準, 400 MHz)

δ 1.6-1.7(m, 2H), 2.0-2.4(m, 2H), 2.8-3.0(m, 2H), 3.8-4.0(m, 3H), 5.2-5.3(m, 2H), 5.8-5.9(m, 1H)

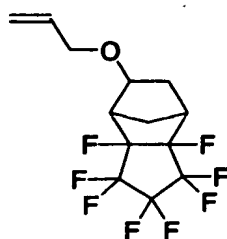
MS m/z (%) 322(M^+ , 100), 239(36), 95(45)

【0016】

【化5】



アルコール1



アリルエーテル1

【0017】

〔実施例 2〕 アリルエーテル 2 の合成

300 mL のガラス容器に、41.6 g の以下に示したアルコール 2、14.5 g の臭化アリル、100 mL の乾燥ジメチルホルムアミドを入れ、水浴での冷却下に攪拌しながら、窒素にて容器内を置換した。その後、窒素気流下で6.0 g の60%水素化ナトリウムを徐々に容器に添加した。30分間の攪拌の後、反応例1と同様の操作にて以下に示した目的のアリルエーテル2を18.2 g 得た。得られた化合物の同定を、核磁気共鳴法にて行った。

物性データ

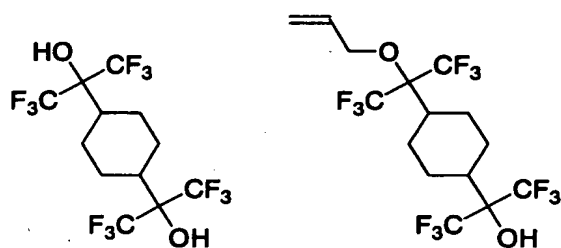
 ^1H NMR(CDCl_3 , TMS基準, 400 MHz)

δ 1.6-1.7(m, 4H), 2.0-2.1(m, 4H), 2.2-2.3(m, 2H), 2.94(s, 1H), 4.27(d, J = 5.2 Hz, 2H), 5.22(dd, J = 1.2, 10.4 Hz), 5.31(dd, J = 1.2, 17.0 Hz, 1H), 5.8-5.9(m, 1H)

MS m/z (%) 456(M⁺, 1), 249(100), 207(47)

【0 0 1 8】

【化 6】



アルコール2

アリルエーテル 2

【0 0 1'9】

【発明の効果】

本発明の含フッ素アリルエーテル化合物は、 α -トリフルオロメチルアクリル酸エステル類やアクリル酸エステル類等のレジスト樹脂に有用なモノマー群との共重合が可能であり、光の散乱や吸収が少なく有機溶媒に溶解するといった特徴を有するレジスト材料および光学材料のベースポリマー用の原料モノマーとして有用となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光の散乱や吸収が少なく、高透明性が要求されるレジスト材料および光学材料用のベースポリマーの原料となりうるモノマーを提供することにある。

【解決手段】 下記一般式（１）で表される含フッ素アリルエーテル化合物。

【化１】



（式中、Rはフッ素原子を少なくとも１個含有し、脂環式構造を有する有機基を表す。）

本発明の含フッ素アリルエーテルは、α-トリフルオロメチルアクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類等のレジスト樹脂に有用なモノマー群との共重合が可能である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002200]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	山口県宇部市大字沖宇部5253番地
氏 名	セントラル硝子株式会社